

明細書

モノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法

5 技術分野

本発明はモノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法にかかるもので、とくに、少なくとも光吸収物質などを含む光記録層を有し、半導体レーザーによる波長が750～830nmの赤色レーザー光、640～680nm（たとえば650～665nm）の短波長赤色レーザー光、さらに短波長側の350～500nm付近（たとえば405nm前後）の青色レーザー光により高密度かつ高速で書き込みおよび再生が可能な光情報記録媒体の光記録層に使用できるモノメチン色素化合物、これを使用した光情報記録媒体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

15 現在、従来より短波長側の350～500nm付近（たとえば405nm前後）の青色レーザー光を用いて記録および再生が可能な光情報記録媒体についても開発が行われている。この光情報記録媒体は、有機色素化合物を光記録層に使用しており、レーザー光が短波長側になるほど、光記録層としてより薄い薄膜を形成し、かつ高屈折率を得る必要がある。

20 図12にもとづきブルーレーザ光を用いて記録および再生が可能な光情報記録媒体1（HD-DVD追記型）の一般的な構造を説明する。図12は、円盤状の光情報記録媒体1の要部拡大断面図であって、光情報記録媒体1の直径方向の切断面を示す断面図、すなわち、プリグループ7が刻んである面に対して垂直、かつプリグループ7方向に対して垂直に切断した断面図を模式的に示したものである。

25 光情報記録媒体1は、レーザー光を透過する層として透光性の基板2と、この基板2上に形成した光記録層3（光吸収層）と、この光記録層3の上に形成した光反射層4と、この光反射層4の上に形成した保護層5（接着層）と、を有する。なお、場合によっては、保護層5のさらに上層に所定厚さのダミー基板6を積層し、規格で必要とされる所定の厚さに形成する。

30 上記基板2にはスパイラル状にプリグループ7を形成してある。このプリグループ7の左右には、このプリグループ7以外の部分すなわちランド8が位置している。

図示するように、光情報記録媒体1に透光性の基板2（入射層）側からレーザー光9（記録光）を照射したときに、光記録層3がこのレーザー光9のエネルギーを吸収することにより発熱（あるいは吸熱）し、光記録層3の熱分解によって記録ピット10が形成される。

35 なお、基板2と光記録層3とは、第1の層界11により互いに接している。

光記録層3と光反射層4とは、第2の層界12により接している。

光反射層4と保護層5とは、第3の層界13により接している。

保護層5とダミー基板6とは、第4の層界14により接している。

40 透光性の基板2は、レーザー光に対する屈折率がたとえば1.5～1.7程度の範囲内の透明度の高い材料で、耐衝撃性に優れた主として樹脂で形成したもの、たとえばポリカーボネート板、アクリル板、エポキシ板等の樹脂板が用いられるが、ガラス板も用いられる。

光記録層3は、基板2の上に形成した色素材料を含む光吸収性の物質（光吸収物質

）からなる層で、レーザー光 9 を照射することにより、発熱、吸熱、溶融、昇華、変形または変性をともなう層である。この光記録層 3 はたとえば溶剤により溶解したアゾ系色素、シアニン系色素等を、スピンコート法等の手段により、基板 2 の表面に一樣にコーティングすることによってこれを形成する。

5 光記録層 3 に用いる材料は、任意の光記録材料を採用することができるが、光吸収性の有機色素が望ましい。

光反射層 4 は、熱伝導率および光反射性の高い金属膜であり、たとえば、金、銀、銅、アルミニウム、あるいはこれらを含む合金を、蒸着法、スパッタ法等の手段によりこれを形成する。

10 保護層 5 は、基板 2 と同様の耐衝撃性、接着性に優れた樹脂によりこれを形成する。たとえば、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、これに紫外線を照射して硬化させることによりこれを形成する。

ダミー基板 6 は、上記基板 2 と同様の材料によりこれを構成し、約 1. 2 mm の所定の厚さを確保する。

15 また図 13 は、ブルーレーザー光を用いる他のタイプの円盤状の光情報記録媒体 20 (Blue-ray 追記型) の、図 12 と同様の要部拡大断面図であって、光情報記録媒体 20 は、厚さ 1. 1 mm の透光性の基板 2 と、この基板 2 上に形成した光反射層 4 と、この光反射層 4 の上に形成した光記録層 3 (光吸収層) と、この光記録層 3 の上に形成した保護層 5 と、この保護層 5 の上に形成した接着層 21 と、接着層 21 20 の上に形成した厚さ 0. 1 mm のカバー層 22 と、を有する。

上記基板 2 にはスパイラル状にプリグループ 7 を形成してある。このプリグループ 7 の左右には、このプリグループ 7 以外の部分すなわちランド 8 が位置している。

なお光反射層 4 は、基板 2 と光吸収層 3 の間の層界が低反射率を満たす場合には、これを設ける必要はない。

25 図示するように、光情報記録媒体 20 にレーザー光を透過する層として透光性の入射層 (カバー層 22) 側からレーザー光 9 (記録光) を照射したときに、光記録層 3 がこのレーザー光 9 のエネルギーを吸収することにより発熱 (あるいは吸熱) し、光記録層 3 の熱分解によって記録ピット 10 が形成される。

なお、基板 2 と光反射層 4 とは、第 1 の層界 23 により互いに接している。

30 光反射層 4 と光記録層 3 とは、第 2 の層界 24 により接している。

光記録層 3 と保護層 5 とは、第 3 の層界 25 により接している。

保護層 5 と接着層 21 とは、第 4 の層界 26 により接している。

接着層 21 とカバー層 22 とは、第 5 の層界 27 により接している。

35 こうした構成の光情報記録媒体 1 あるいは光情報記録媒体 20 への高速記録では、従来の記録速度ないし低速記録のときより短い時間で所定の記録を行う必要があるため、記録パワーが高くなり、記録時に発生する光記録層 3 における熱量、ないし単位時間あたりの熱量が大きくなり、熱ひずみの問題が顕在化しやすく、記録ピット 10 がばらつく原因となっている。また、レーザー光 9 を照射するための半導体レーザーの出射パワー自体に限界があり、高速記録に対応することができる高感度の色素材料 40 が求められている。

光記録層 3 の屈折率を上げるために、色素分子の会合状態、とくに J 会合を利用することが検討されている。J 会合は、色素分子が、エッジトウエッジ (edge to edge) で配列した状態にあり、この J 会合が起これると、光吸収のスペクトルのピークが急峻化するとともに、そのピークが長波長側にずれることが知られている

従来の、J会合体薄膜作成技術としては、LB法、Dip法、スピコート法などがある。

5 LB法(Langmuir-Blodgett法:親水基と疎水基の両方を持つ分子を適当な溶媒に溶かして水面上に展開させると気-液界面に吸着されて、単分子膜を水面上に形成する。これに基板等をゆっくり浸漬させる等で均一な薄膜を形成させる方法。)は、精密かつ均一な薄膜の作成が可能であり、優れた光学特性を有する薄膜を得ることができる。しかしながら、成膜時に高度な制御が必要であることから、時間およびコストの面で欠点があるという問題がある。

10 Dip法(色素溶液に基板を浸漬した後取り出して乾燥し、その表面に色素膜を形成する方法)は、容易に会合制御を行うことができる。しかしながら、均一な薄膜の形成が困難であるとともに、これを安定に保持することが困難であるという問題がある。

15 スピコート法(基板を回転させながら滴下した塗布液をその遠心力で展開する方法)は、薄膜作成は比較的容易である。しかしながら、単純なコート条件下では、分子が様々な状態で存在するために、会合制御が困難であるという問題がある。このスピコート法は、その工程の簡便さおよび容易さの面で、他の手法よりも優れており、CD-RおよびDVD-Rなどの光情報記録媒体の製造工程に広く使われている手法である。

20 スピコート法ないし類似の薄膜作成法によりJ会合体薄膜を作成しているものとして、以下のようなものがある。

特許文献1(特開2001-199919号公報)は、有機色素(シアニン色素)のJ会合体薄膜を形成する手法を記載している。すなわち、シアニン色素およびシリカのゾル溶液を用いて、J会合体薄膜を形成している。

25 この技術では、薄膜中のシアニン色素の濃度がシリカによって薄められることで、光情報記録媒体用の色素薄膜として十分な色素物性を得ることができないため、光情報記録媒体用としては不適切なものとなっている。すなわち、この技術を光情報記録媒体に応用することは困難である。

30 特許文献2(特開2000-151904号公報)は、有機色素(シアニン色素)のJ会合体薄膜を形成する手法が記載されている。すなわち、シアニン色素および高分子材料の高粘度溶液をラビング処理してJ会合体薄膜を作成している。

35 この技術では、薄膜中のシアニン色素の濃度が高分子材料によって薄められることで、光情報記録媒体用の色素薄膜として十分な色素物性を得ることができないため、光情報記録媒体用としては不適切なものとなっている。またラビング処理に必要な熱(温度130℃)を基板2のポリカーボネートに加えると基板2の変形が生じてしまう。すなわち、この技術を光情報記録媒体に応用することは困難である。

40 特許文献3(特開2001-305591号公報)は、有機色素(スクアリリウム色素)のJ会合体薄膜を形成する手法が記載されている。すなわち、J会合体薄膜を形成しやすいスクアリリウム色素を用い、スピコート法で塗布してJ会合体薄膜を作成している。

この特許文献3では、スクアリリウム色素は有機溶剤に対するその溶解性が乏しい点が特徴として挙げられ、光情報記録媒体の基板2の材料であるポリカーボネートを侵食しない溶剤に対しての溶解性を確保しにくいという欠点がある。すなわち、光情報記録媒体用の色素薄膜として十分な厚さを得ることが困難である。また、溶解性を

確保するため、スクアリリウム色素分子に適切な置換基を化学装飾すると、J会合体薄膜の形成に影響を及ぼすため、設計する上で溶解性および会合性を考慮しなければならない複雑さがある。すなわち、この技術を光情報記録媒体に応用することは困難である。

5 なお、特許文献4（特許3429521号公報）は、LB膜を光記録層3用の材料として用いている。すなわち、フォトクロミック色素を含む色素皮膜を形成した基板2を用いており、この基板2は、遠赤外線を放射するセラミック基板である。このフォトクロミック材料が色素の分子会合体であり、スピロピランJ会合体薄膜であることを特徴とする光情報記録媒体が開示されている。このフォトクロミック色素を含む色素皮膜に、数種類のシアニン色素および特別な脂肪酸を適当な混合比で混ぜたクロロホルム溶液を、水面上に展開圧縮して分子配向制御した単分子膜を形成し、基板2に付着させたものである。

10 この技術では、無蛍光ガラス基板の表面にトリメチルクロロシランにより疎水処理した基板を作成し、この基板上に上記分子配向制御した単分子膜を垂直浸漬法により片面二十層累積吸着させたものであるが、実際に光情報記録媒体に用いる色素薄膜としては、十分な厚さを持たせることが困難であるとともに、LB法を現在の光情報記録媒体に応用することは非常に困難である。

15 J会合体薄膜は、高屈折率を得ることが可能で、光情報記録媒体1、20の光記録層3として有用であるにもかかわらず、簡便かつ制御が容易な形成手法が確立されていないのが現状である。LB法やDip法では、その作成が比較的容易ではあっても、高度の制御技術が必要であったり、均一な薄膜を安定して得ることができないという問題がある。一方、スピコート法は薄膜を容易に形成することが可能ではあるが、このスピコート法によるJ会合体薄膜の作成が困難であるという問題がある。

20 特許文献1 特開2001-199919号公報
25 特許文献2 特開2000-151904号公報
 特許文献3 特開2001-305591号公報
 特許文献4 特許3429521号公報

発明の開示

30 発明が解決しようとする課題

本発明は以上のような諸問題にかんがみ込まれたもので、色素分子のJ会合体による均一な薄膜を形成可能なモノメチン色素化合物、そのJ会合体を直接形成するだけで他の補助手段を設けることなく光学特性を改善できる光情報記録媒体、およびその製造方法を提供することを課題とする。

35 また本発明は、高屈折率を有し良好な光学特性を備えた薄膜を形成可能なモノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法を提供することを課題とする。

40 また本発明は、簡易な手法（スピコート法）でJ会合体による光記録層を形成可能なモノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法を提供することを課題とする。

また本発明は、ポリカーボネートなど基板の材料を侵すことがない溶剤で色素材料を塗布可能なモノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法を提供することを課題とする。

また本発明は、光記録層の薄膜内の構成成分が色素材料を主材料とし、高速記録、

高密度記録に適した、高感度および短マーク記録能力に優れたモノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

5 すなわち本発明は、スピンコート法を採用することにより均一な薄膜を簡便に塗布形成可能とすること、J会合体を形成可能な色素材料を用いて良好な光学特性（高屈折率）を得ること、この色素材料としては、溶解性の良好なオキサシアニン色素などを含むモノメチン色素化合物を用いて基板を侵すことがない溶剤を採用可能とすること、かくして記録前後で屈折率の差が大きく、色素の分解が吸熱反応である色素を用
10 いることなどに着目したもので、第一の発明は、図1の一般式（A）で示すモノメチン色素化合物である。

第二の発明は、図2の一般式（B）で示すモノメチン色素化合物である。

第三の発明は、レーザー光により情報を記録する光記録層を有する光情報記録媒体であって、前記光記録層は、J会合体を形成する色素膜を有し（J会合体を形成する
15 図1の一般式（A）で示すモノメチン色素化合物を含有する色素膜を有し、とすることもできる）、前記レーザー光を透過する層の透過した後側の表面に直接形成されてなることを特徴とする光情報記録媒体である。

レーザー光により情報を記録する光記録層を有する光情報記録媒体であって、前記光記録層は、図1の一般式（A）で示すモノメチン色素化合物を含有することを特徴
20 とする光情報記録媒体である、としてもよい。

第四の発明は、レーザー光により情報を記録する光記録層を有する光情報記録媒体の製造方法であって、上記光記録層は、図1の一般式（A）で示すモノメチン色素化合物をスピンコート法により塗布することによりこれを形成することを特徴とする光
25 情報記録媒体の製造方法である。

上記一般式（B）におけるR2～R9のうち、少なくともひとつがC1基からなることができる。

当該モノメチン色素化合物は、レーザー光により情報を記録する光記録層を設けた光情報記録媒体のその光記録層にこれを用いることができる。

当該モノメチン色素化合物は、J会合体を形成することができる。

30 当該モノメチン色素化合物は、そのカウンターイオンのXがアンモニウム化合物であることができる。

上記モノメチン色素化合物を溶解する溶媒として、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール等のフッ素化アルコールを用いることができる。

上記モノメチン色素化合物を溶解する溶媒に水を混合することができる。

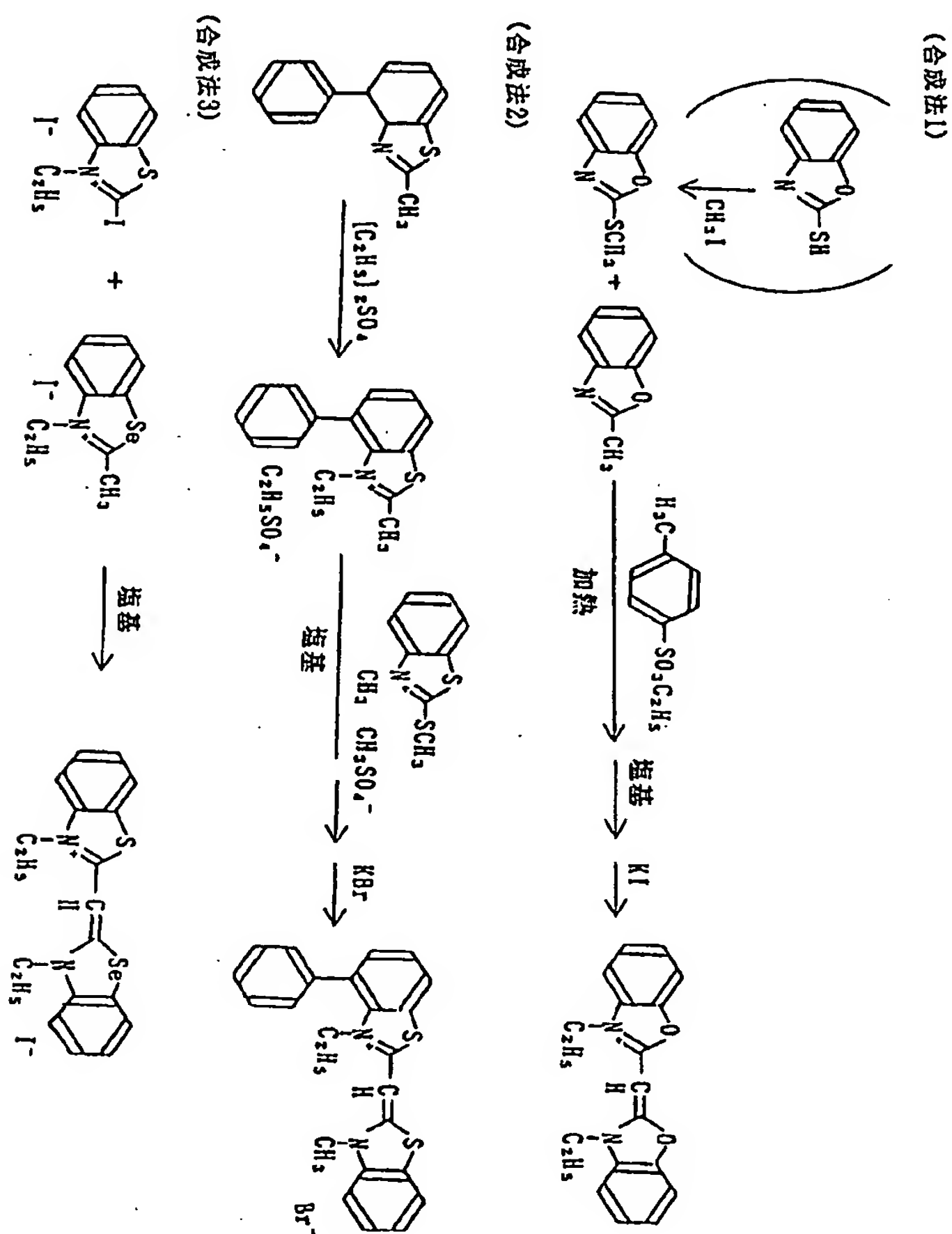
35 上記水の上記溶媒に対する混合率を、5～50体積%とすることができる。

上記モノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法は、ブルーレーザー光による記録および再生はもちろん、記録用ないし再生用のCDおよびDVDにも応用可能である。

40 また、当該モノメチン色素化合物の合成、同定にあたっては、モノメチンシアニンの合成方法、同定方法を参照することができる。

例えば米国特許第2310640号等に記載の方法（合成法1）、米国特許第2485679号等に記載の方法（合成法2）、米国特許第2310640号等に記載の方法（合成法3）など、下記〔化5〕に示すような合成法が知られており、本発明における一般式（A）、（B）におけるモノメチン色素化合物の合成においても下記〔

- 化5] に示す合成法を利用して、その置換基、側鎖を調整することにより合成することができ、その合成物をNMR分析装置、GC/MS分析装置等を用いて、上記一般式(A)、(B)に属する具体的化合物のモノメチン色素化合物を同定することができる。合成法1を利用してその置換基、側鎖を調整したものとしては、後述の実施例1に記載したように一般式で表した合成法が示される。
- 5 化5



発明の効果

本発明によるモノメチン色素化合物、その光情報記録媒体、およびその製造方法においては、図1に示すモノメチン色素化合物という特定の色素材料を採用したので、スピンコート法という簡易な手法であっても色素分子のJ会合による均一な薄膜を形成することができる。J会合により色素薄膜の吸収スペクトルが先鋭化および長波長化することにより、高屈折率を持つ薄膜を形成することができる。したがって、色素分子のJ会合に由来する光吸収により、会合色素を熱分解させることにより、記録前後の屈折率差を生じやすくすることができる。しかも、このJ会合色素の熱分解は吸熱反応であり、従来のような発熱反応による熱の放熱制御を行う必要がない。

すなわち、高屈折率および記録前後における屈折率差などの優れた光学特性、および吸熱反応という熱特性を有する記録材料薄膜を均一に形成できるとともに、スピンコート法という簡易な手法で上記会合体薄膜を形成し、従来の工程を改造することなく、優れた特性を持つ光情報記録媒体を得ることができる。

さらに溶解性の良好なモノメチン色素化合物を用いることにより、基板を侵すことがない2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール(TFP)などの溶剤で色素材料を塗布することができる。

とくに第一の発明によれば、図1に示す構造のモノメチン色素化合物であるので、J会合を形成するとともに、スピンコート法によって容易に薄膜化することができ、光情報記録媒体の光記録層として良好な光学特性を有する薄膜を形成することができる。

とくに第二の発明によれば、図2に示す構造のモノメチン色素化合物であるので、J会合を形成するとともに、スピンコート法によって容易に薄膜化することができ、光情報記録媒体の光記録層として良好な光学特性を有する薄膜を形成することができる。

とくに第三の発明によれば、J会合を形成するための、別途な処理を施すことなく、あるいは別に補助層などを形成することなく、光記録層として均一なJ会合体薄膜を形成することができる。

また図1に示すモノメチン色素化合物を採用してスピンコートにより光記録層を形成すれば、J会合によるスペクトルの急峻化を実現し、光記録層の屈折率を増大させることが可能となり、高速度および高密度の記録を行うことができる。

とくに第四の発明によれば、図1に示すモノメチン色素化合物を採用したので、スピンコート法によってもJ会合体による薄膜を形成して良好な光学特性を有する光記録層を形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、図1のモノメチン色素化合物を用いてJ会合体による薄膜を形成するようにしたので、簡易なスピンコート法を用いて、高屈折率で均一な光記録層を有する光情報記録媒体を実現することができた。

図1は、本発明で使用するモノメチン色素化合物(オキサシアニン色素)の一般式(A)を示す説明図であって、このモノメチン色素化合物により光情報記録媒体1、20の光記録層3を成膜する。

このモノメチン色素化合物は、色素骨格として、オキサシアニン(モノメチンオキサシアニン)を有する。このオキサシアニンの色素骨格の両側の環を構成する-O-のヘテロ原子のOはS、Seでもよく、一方の環と他方の環のヘテロ原子はO、S、

S eのうちから選択され、同一でもよく異なってもよい。上記一般式(A) (化1)の一方の環のヘテロ原子のOをY1とし、他方の環のヘテロ原子のOをY2とし、Y1、Y2はO、SおよびS eのいずれでもよく、同一でも異なってもよい、としてもよい。

- 5 一般式(A)において、Xは、分子内の電荷を中和するために必要なイオンを表しており、Xとして、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、アンモニウム化合物(3級アンモニウム化合物、4級アンモニウム化合物)から選択される。

n1、n2は、アルキル鎖の数(炭素数)を表し、それぞれ、1~20までの整数で表し、同一でも異なってもよい。

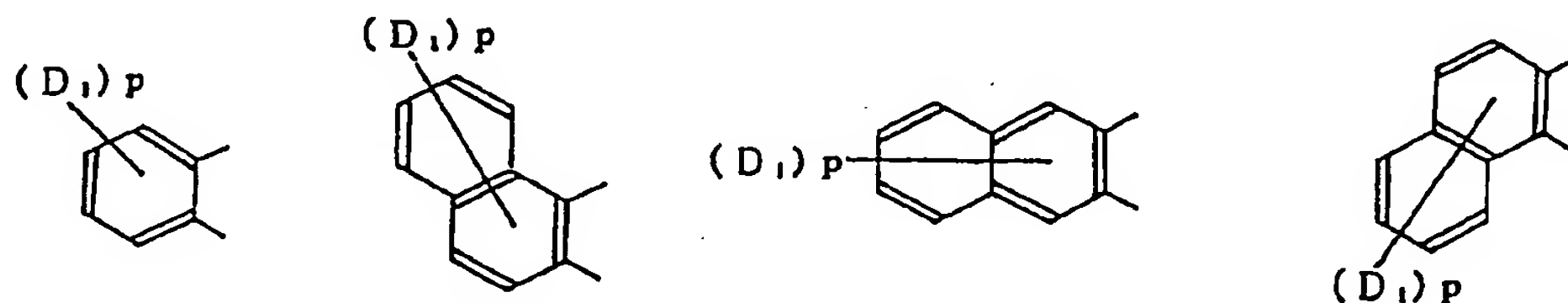
- 10 Z1およびZ2は、五員あるいは六員の芳香族環および含窒素複素環を形成する(五員の芳香族環、六員の芳香族環、五員の含窒素複素環および六員の含窒素複素環のいずれかの環状基を形成する)ために必要な原子群を表し、同種でも異種でもよく、このZ1およびZ2が置換基を有していてもよい。

Rは、水素原子、ハロゲン、脂肪族基、芳香族基、あるいは複素環基を表す。

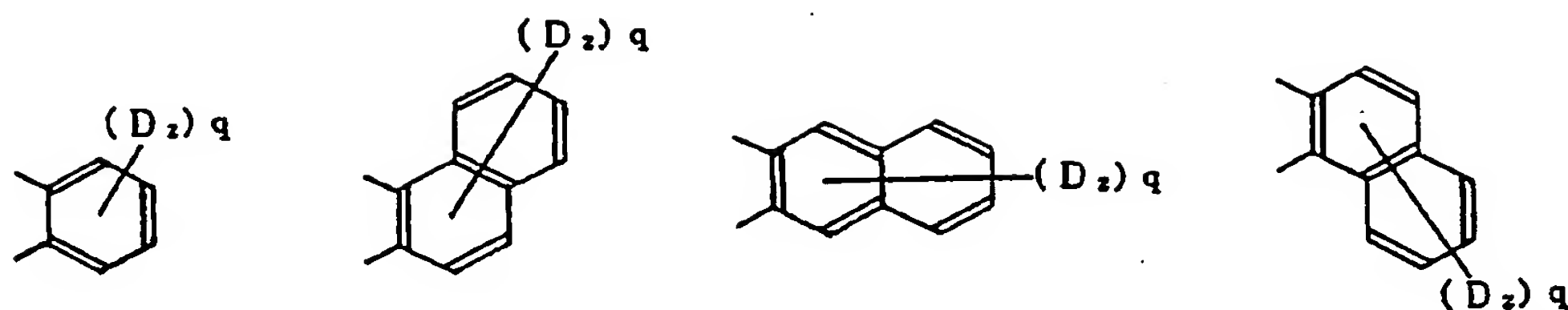
- 15 R10、R11は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のいずれかを表す。とくに、R10が、エチル基、プロピル基であることが望ましい。R11が、エチル基、プロピル基等の低級アルキル基であることが望ましい。R2~R9のうち、少なくともひとつがC1基であることが望ましい。なお、他のハロゲン基でもよい。

- 20 上記の芳香族環としては置換又は非置換のベンゼン環又はナフタリン環が挙げられるが、Z1は下記一般式〔化6〕の4つのいずれかを表し、Z2は下記一般式〔化7〕の4つのいずれかを表し、Z1とZ2は同種であっても異種であってもよい(ただし、 D_1 、 D_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルアミド基、アルキルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アルキルカルボモイル基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホニル基、フェニル基、シアノ基、エステル基、ニトロ基、アシル基、アリル基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、フェニルアゾ基、ピリジノアゾ基、アルキルカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アミノ基、アルキルスルホン基、チオシアノ基、メルカプト基、クロルスルホン基、アルキルアゾメチン基、アルキルアミノスルホン基、ビニル基及びスルホン基の群のなかから選択される置換基を表し、同種であっても異種であってもよく、p、qは置換基の数であってそれぞれ1又は複数の整数を表す。)

化6



化 7



なお、実施例において後述するように、カウンタイオンのXとしてアンモニウム化合物が結合する場合には、溶媒中に水分が含有されていないほうが色素の溶解性が
 5 良く、逆に、Xとして H^+ 、 Na^+ 、 K^+ などが結合する場合には、色素を溶解するためには混合比5～50体積%の水が好ましいが、必要である場合もある。

さらに本発明においては、図1と同様の、図2で示す一般式(B)のモノメチン色素化合物(オキサシアニン色素)により光情報記録媒体1、20の光記録層3を成膜することができる。

10 一般式(B)においても、一般式(A)と同様に、Xは、分子内の電荷を中和するために必要なイオンを表しており、Xとして、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、アンモニウム化合物から選択される。

$n1$ 、 $n2$ は、アルキル鎖の数(炭素数)を表し、それぞれ、1～20までの整数で表され、同一でも異なってもよい。

15 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 、 $R6$ 、 $R7$ 、 $R8$ 、 $R9$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、あるいは複素環基を表す。 $R10$ 、 $R11$ は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基(これらは低級アルキル基)、ヘキシル基のいずれかを表す。

20 一般式(A)、(B)において、 R 、 $R1$ ～ $R9$ は、その複数が置換基によって置換されていてもよく、個々の置換基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、
 25 フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、ペンチルスルホ

ニル基などのアルキルスルホニル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ペンチルスルファモイル基、ジペンチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

芳香環としては、単環式のベンゼン環であり、複素環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれるヘテロ原子を1または複数含んでなるものが望ましい。

かかる芳香環および複素環は、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、ビフェニリル基、ortho-トリル基、meta-トリル基、para-トリル基、ortho-クメニル基、meta-クメニル基、para-クメニル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、シンモナイル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、第一級アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基などの置換または無置換の脂肪族、脂環式もしくは芳香族アミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、イソプロピルスルファモイル基、ジイソプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、さらには、カルバモイル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホアミノ基、スルホンアミド基などの置換基を1または複数有していてもよい。

なおまた、一般式(A)、(B)で表されるオキサシアニン色素(モノメチン色素化合物)において、その構造上、シス/トランス異性体が存在する場合には、いずれの異性体もこの発明に包含されるものとする。

さらに、図1および図2の構造のオキサシアニン色素および溶剤の選択により、スピンコート法でJ会合体を含む薄膜を容易に作成することができる。

また、スピンコート法に用いる溶剤に、すなわち、基板を侵食することがない極性溶剤中に水を含有させる(5~50体積%、下限未満では溶解性が不十分、上限をこえると反射層の金属材料に悪影響を及ぼす)ことにより、色素の溶解性を向上させることが可能となり、J会合形成能力を向上可能である。

溶剤としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール等のフッ素化アルコールが好ましいが、クロロホルム、ジクロロエタン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メタノール、トルエン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ等のセロソルブ類、ジオキサン等も基板を侵食しない程度に単独又は併用し、また、フッ素化アルコールと単数又は複数併用することもできる。

このような J 会合を形成する色素材料を使用することにより、光記録層 3 の高屈折率化が可能となり、かつ、光記録層 3 の低膜厚化が容易となり、高変調度を確保し、350～500nm 付近の波長領域で優れた記録特性を有する光情報記録媒体 1、20を製造することができる。すなわち、記録時に、J 会合を破壊することにより、記録前後の屈折率差を確保し、記録感度を改善することができる。

なお、一般的な色素の熱分解が発熱反応であるのに対して、本発明で用いるオキサシアニン色素の J 会合状態における熱分解は吸熱反応であるため、分解時の熱拡散を抑制することができる。

10 実施例

つぎに本発明の実施例による光情報記録媒体用色素材料、これを用いた光情報記録媒体、およびその製造方法を図 3 ないし図 11 にもとづき説明する。ただし、図 12 および図 13 と同様の部分には同一符号を付し、その詳述はこれを省略する。

(実施例 1)

15 上記〔化 5〕に示す合成法 1 を利用して置換基、側鎖を調整する一般式を用いた合成法としては、下記〔化 8〕に示される。式中、Z1、Z2、n ($n_1 = n_2 = n$) は上記一般式 (A) のものと同じものを表し、R は水素原子又は置換基を表す。

具体的には、下記〔化 9〕に示すされる合成法により、図 3 に示すオキサシアニン色素化合物 (モノメチン色素化合物) を合成することができ、その生成物は NMR 分析装置により確認された。

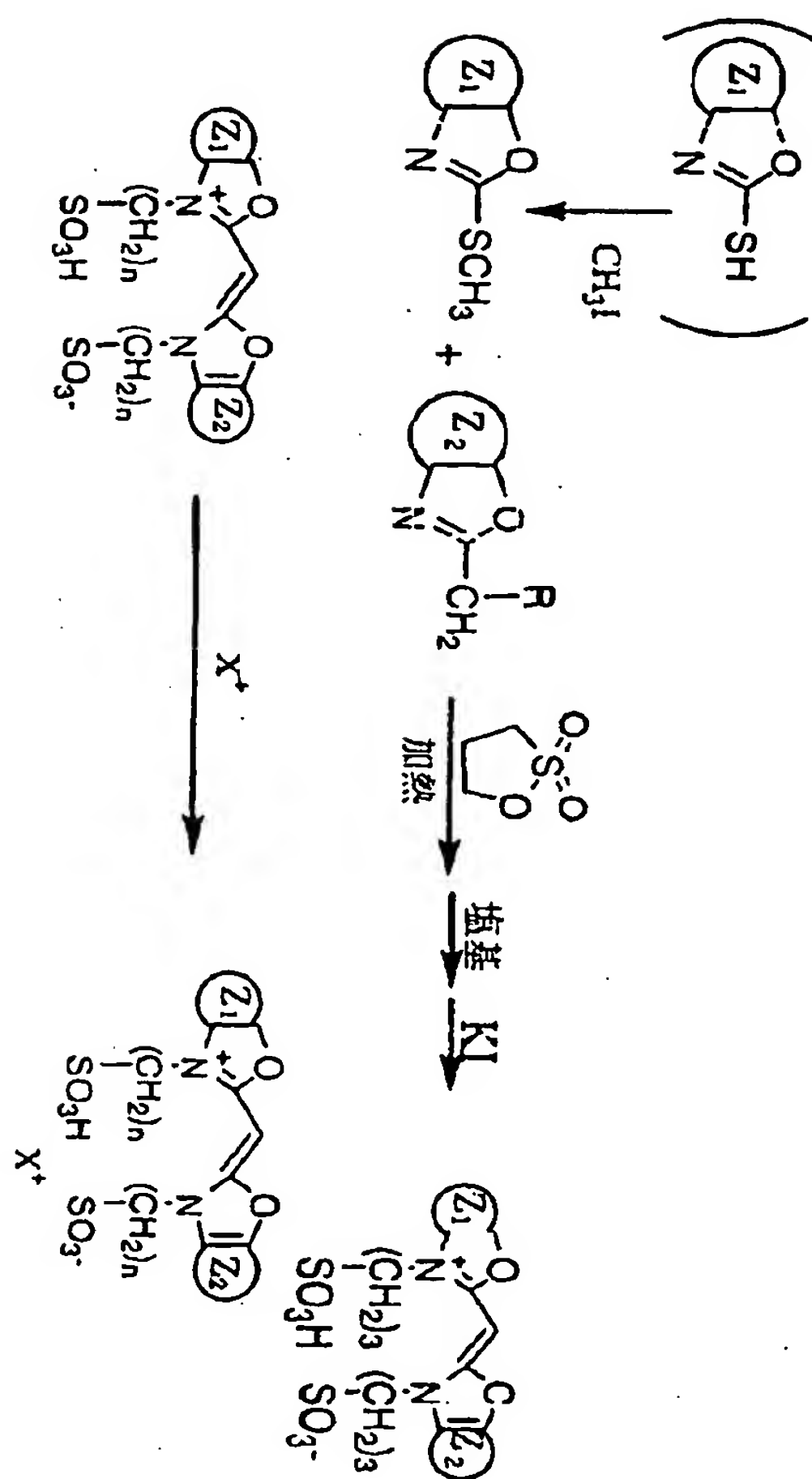
25

30

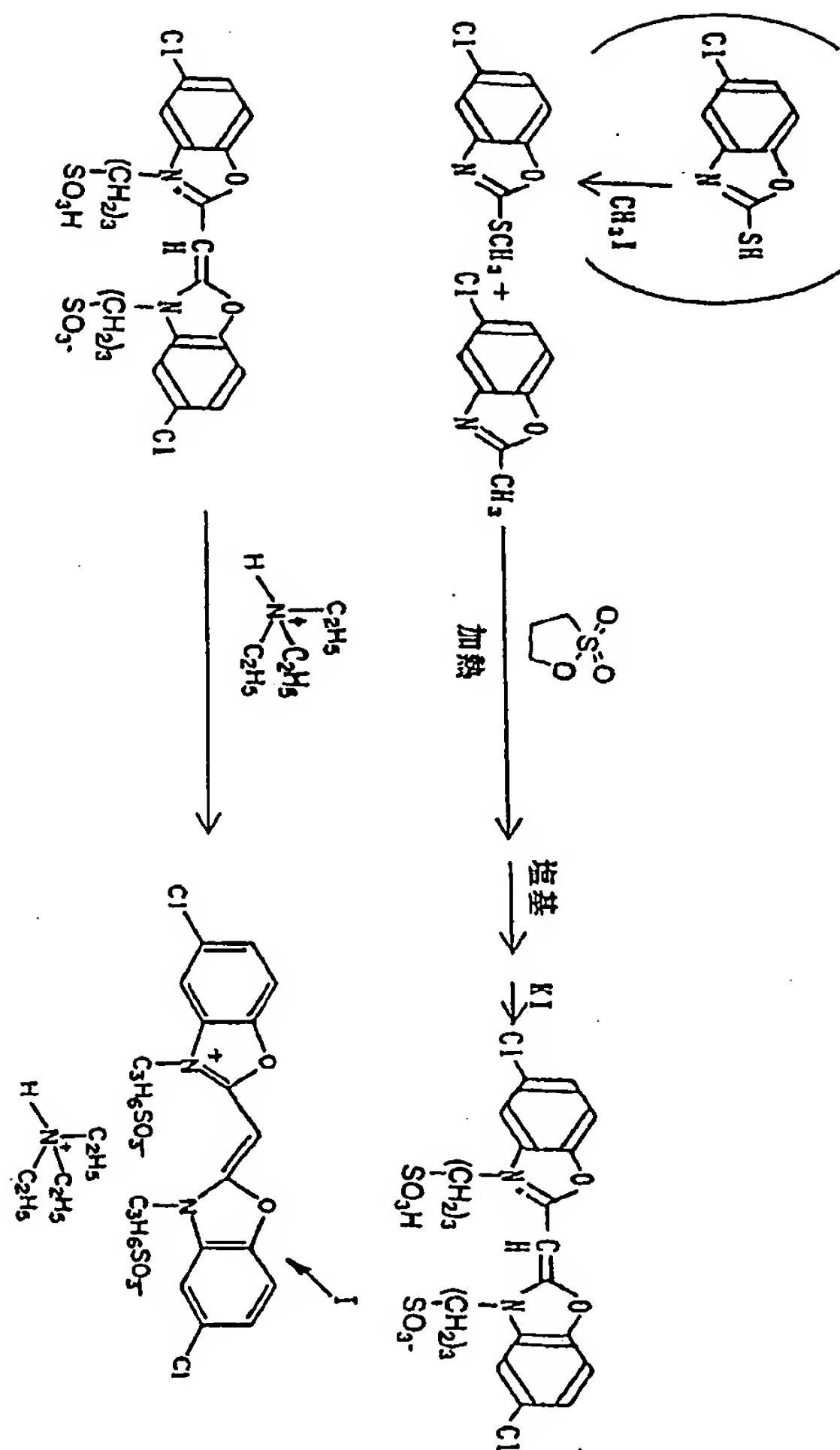
35

40

化 8



化 9



(実施例 2)

図 3 に示すオキサシアニン色素 (化合物 I) を 1.5 g 量りとり、2, 2, 3, 3

ーテトラフルオロ-1-プロパノール (TFP) 100 mL に溶解して、15 g/L の溶液を調製した。

この溶液を、0.25 mL 量りとり、1000 mL のメスフラスコに滴下し、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールを加え、1000 mL とした。この溶液をよく攪拌したのち、分光スペクトル測定を行った。

上記調製した溶液を、厚さ0.6 mm、4 cm 四方のガラスの単板に1 mL 滴下したのち、300 rpm の回転数で30秒間スピンコートすることにより、均一なJ会合体薄膜を得た。

また、比較のために、シアニン色素 (化合物II、図4) を、上述の化合物Iと同様に単板上にスピンコートした。

これらの化合物I、IIの薄膜を有する単板について分光スペクトル測定を行った。

図5は、上記それぞれ (三種類) の化合物についての分光スペクトル測定の結果を示すグラフであって、化合物Iの溶液中での吸収スペクトルと、単板上での吸収スペクトルとを比較すると、単板のスペクトル形状が溶液の状態と比較して、J会合の特徴である長波長化および先鋭化していることがわかる。また、薄膜化した場合であっても、J会合性を示さず色素分子が比較的分散状態にある化合物IIと比較して化合物Iの薄膜の吸収スペクトルが先鋭化していることがわかる。

このように、J会合体を形成する色素膜は、化合物の溶液の状態と薄膜化した状態との吸収スペクトルの変化を見ることで確認することができる。

例えば、薄膜化した状態での吸収ピークが、溶液の状態での吸収ピークよりも長波長側にシフトし、薄膜化した状態での吸収スペクトルの半値幅が、溶液の状態での吸収スペクトルの半値幅よりも狭いことで確認することができる。

しかしながら、この方法に限るものではなく、溶液中のモノマーの吸収スペクトルと薄膜化した状態での吸収スペクトルとを前述のように比較することで確認することもでき、種々の確認方法を探ることができる。

図6は、化合物I、IIの薄膜 (単板上) について、波長420 nmにおいてそれぞれの光学特性を示した図表1であって、J会合体を形成することにより、屈折率nの向上という良好な光学特性が認められる。

なお、化合物I、IIについて、蛍光寿命を測定した。J会合体がある化合物Iでは、蛍光寿命が2.9 ps、J会合体がない化合物IIでは、4 ps であり、一般的なJ会合体薄膜では、51 ps (J. Phys. Chem., 2000, 104, 9630 (N. Kometani, H. Nakajima, K. Asami, Y. Yonezawa, O. Kajimoto)) であることから、化合物Iは化合物IIよりも蛍光寿命が長く、一般的なJ会合体薄膜の蛍光寿命の約50%を示している。

また、燐光についても測定した。化合物Iでは観測されず、化合物IIでは観測された。

以上のように、化合物IIのシアニン色素薄膜ではJ会合は形成されておらず、化合物Iのオキサシアニン色素薄膜ではJ会合体が形成されており、これをスピンコート塗布することにより、より簡易的に均一なJ会合体薄膜を形成することができることがわかった。

(実施例3)

実施例1で用いた化合物I (J会合性オキサシアニン色素薄膜、図3) を光情報記

録媒体 1 の光記録層 3 に応用した例を以下に示す。

オキサシアニン色素（化合物 I）を 1.5 g 量りとり、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール 100 mL に溶解して、15 g/L の溶液を調製した。なお、図 7 に示す化合物 I I I を光安定剤として重量比で 30 % 添加した。なお、他の

5 アミニウム系、ジイモニウム系安定剤も使用できる。

ポリカーボネート製で、ピッチが 0.40 μ m 間隔で刻んであるブリググループ 7 を有する外径 120 mm、厚さ 0.6 mm の円盤状の基板 2 に、この塗布溶液の 1 mL を所定の回転数でスピンコート法により塗布し、均一な J 会合体薄膜を得た。

10 この色素を塗布した透明基板 2 を温度 80 °C で 30 分間熱処理し、残留している余分な溶剤、水成分を揮発処理して、色素面（光記録層 3）を形成した。

さらに、この光記録層 3 の上に銀（Ag）をスパッタリングし、厚さ 100 nm の光反射層 4 を形成した。

なお、基板 2 の周縁部や内周部分に飛び散った色素をメタノールで洗浄して洗い流した。

15 さらに、光反射層 4 の上に、紫外線硬化型の樹脂接着剤 SD-318（大日本インキ化学工業製）をスピンコートしたのち、これに紫外線を照射して硬化させ、保護層 5 を形成した。

この保護層 5 の表面に紫外線硬化樹脂接着剤を塗布し、上述と同じ材質および形状（厚さ 0.6 mm、外径 120 mm）のダミー基板 6 を貼り合わせ、この接着剤に紫

20 外線を照射して硬化させて接着し、追記型光情報記録媒体 1 を作成した。
かくして、化合物 I により、均一なオキサシアニン色素の J 会合体薄膜を光記録層 3 に持つ光情報記録媒体 1 を得た。

また、実施例 1 で用いた化合物 I I（図 4）を用いて、上述と同様にして光記録層 3 を形成し、光情報記録媒体 1 を得た。

25 図 8 は、それぞれの光情報記録媒体 1 の電気特性評価結果を示す図表 2 であって、化合物 I による光記録層 3 を有する光情報記録媒体 1 の方が記録に必要なパワーが低い
ため記録感度はより良好であり、最短マーク長の C/N レベルが改善し、また、ランダム記録信号記録時のシンメトリも低パワーで達成可能である。

（実施例 4）

30 つぎに、J 会合の溶液依存性を確認した実験を説明する。

図 9 に示すオキサシアニン色素（化合物 I V）を 1.5 g 量りとり、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（TFP）50 mL および水 50 mL の混合溶液中に溶解して、15 g/L の溶液を調製した。

35 この溶液を、0.25 mL 量りとり、1000 mL のメスフラスコに滴下し、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールを加え、1000 mL とした。この溶液をよく攪拌したのち、分光スペクトル測定を行った。

上記調製した溶液を、厚さ 0.6 mm、4 cm 四方のガラスの単板に 1 mL 滴下したのち、300 rpm の回転数で 30 秒間スピンコートすることにより、均一な J 会合体薄膜を得た。

40 また、比較のために、オキサシアニン色素（化合物 I V、図 9）を、上述と同様に、1.5 g 量りとり、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール 50 mL およびクロロホルム 50 mL の混合溶液中に溶解して、15 g/L の溶液を調製した。

上述した TFP および水の混合溶液の場合と同様に、この溶液を、0.25 mL 量

りとり、1000 mLのメスフラスコに滴下し、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールを加え、1000 mLとした。この溶液をよく攪拌したのち、分光スペクトル測定を行った。

5 上述したTFPおよび水の混合溶液の場合と同様に、上記調製した溶液を、厚さ0.6 mm、4 cm四方のガラスの単板に1 mL滴下したのち、300 rpmの回転数で30秒間スピンコートすることにより、均一なJ会合体薄膜を得た。

これらの化合物IV（四種類、すなわち、溶液および単板各二種類）について、分光スペクトル測定を行った。

10 図10は、化合物IVのTFPおよび水中での吸収スペクトルを示すグラフ、図11は、化合物IVのTFPおよびクロロホルム中での吸収スペクトルを示すグラフであって、それぞれ溶液中および薄膜について示している。

図10に示すように、化合物IVは、溶液中の吸収スペクトルと、単板上での吸収スペクトルとを比較すると、単板上での吸収スペクトル形状が溶液の状態と比較して長波長化および先鋭化していることから、J会合が起こっていることがわかる。

15 図11に示すように、同じ化合物IVであっても、溶媒として水を混合せず、クロロホルムを混合した場合には、単板上および溶液中ともに長波長化および先鋭化の傾向はとくに確認することができず、J会合体が形成されているとは考えられない。

なお、化合物IVの単板上の薄膜について、実施例1と同様の同定法（蛍光寿命および燐光の観測）により、J会合性を有していることがわかった。

20 なお、TFPおよび水の混合比については、5～50体積%であるが、5%未満であると、化合物IVが溶媒に溶解せず、50%をこえると、光記録層4の上層に位置する光反射層4の金属材料に悪影響を及ぼす可能性がある。

25 また、上述した実施例においては、モノメチン色素化合物からなる単一の色素膜を光記録層とした例を示しているが、これに限らず、光記録層として、モノメチン色素化合物に他の色素、例えば、シアニン色素、フタロシアニン色素、アゾ色素等を含有したり、あるいは添加剤を含有した混合物とすることもできる。

図面の簡単な説明

30 図1 本発明で使用するモノメチン色素化合物（オキサシアニン色素）の一般式（A）を示す説明図である。

図2 本発明で使用するモノメチン色素化合物（オキサシアニン色素）の一般式（B）を示す説明図である。

図3 同、実施例1で用いたオキサシアニン色素（化合物I）を示す説明図である。

35 図4 同、実施例1で比較のために用いたシアニン色素（化合物II）の説明図である。

図5 同、実施例1におけるそれぞれ（三種類）の化合物についての分光スペクトル測定の結果を示すグラフである。

40 図6 同、化合物I、IIの薄膜（単板上）について、420 nmにおいてそれぞれの光学特性を示した図表1である。

図7 同、実施例2で用いた化合物III（光安定剤）の説明図である。

図8 同、実施例2で作成したそれぞれの光情報記録媒体1の電気特性評価結果を示す図表2である。

図9 同、実施例3で用いたオキサシアニン色素（化合物IV）の説明図である。

図 1 0 同、化合物 I V の T F P および水中での吸収スペクトルを示すグラフである。

図 1 1 同、化合物 I V の T F P およびクロロホルム中での吸収スペクトルを示すグラフである。

5 図 1 2 一般的な円盤状の光情報記録媒体 1 の要部拡大断面図である。

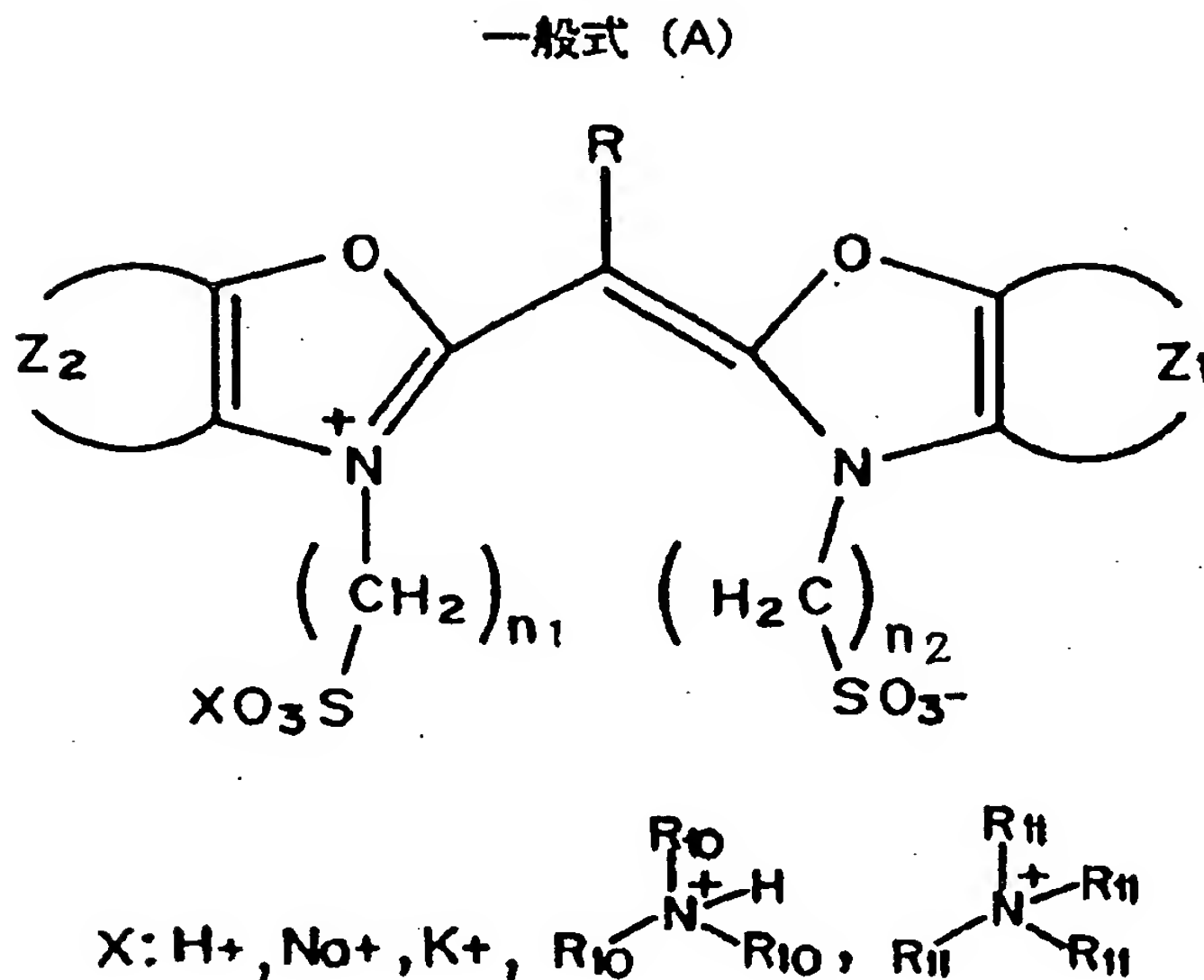
図 1 3 他のタイプの一般的な円盤状の光情報記録媒体 2 0 の要部拡大断面図である。

符号の説明

- | | | |
|----|-----|-----------------|
| 10 | 1 | 光情報記録媒体 (図 1 2) |
| | 2 | 基板 |
| | 3 | 光記録層 (光吸収層) |
| | 4 | 光反射層 |
| | 5 | 保護層 (接着層) |
| 15 | 6 | ダミー基板 |
| | 7 | プリグループ |
| | 8 | ランド |
| | 9 | レーザー光 (記録光、再生光) |
| | 1 0 | 記録ピット |
| 20 | 1 1 | 第 1 の層界 |
| | 1 2 | 第 2 の層界 |
| | 1 3 | 第 3 の層界 |
| | 1 4 | 第 4 の層界 |
| | 2 0 | 光情報記録媒体 (図 1 3) |
| 25 | 2 1 | 接着層 |
| | 2 2 | カバー層 |
| | 2 3 | 第 1 の層界 |
| | 2 4 | 第 2 の層界 |
| | 2 5 | 第 3 の層界 |
| 30 | 2 6 | 第 4 の層界 |
| | 2 7 | 第 5 の層界 |

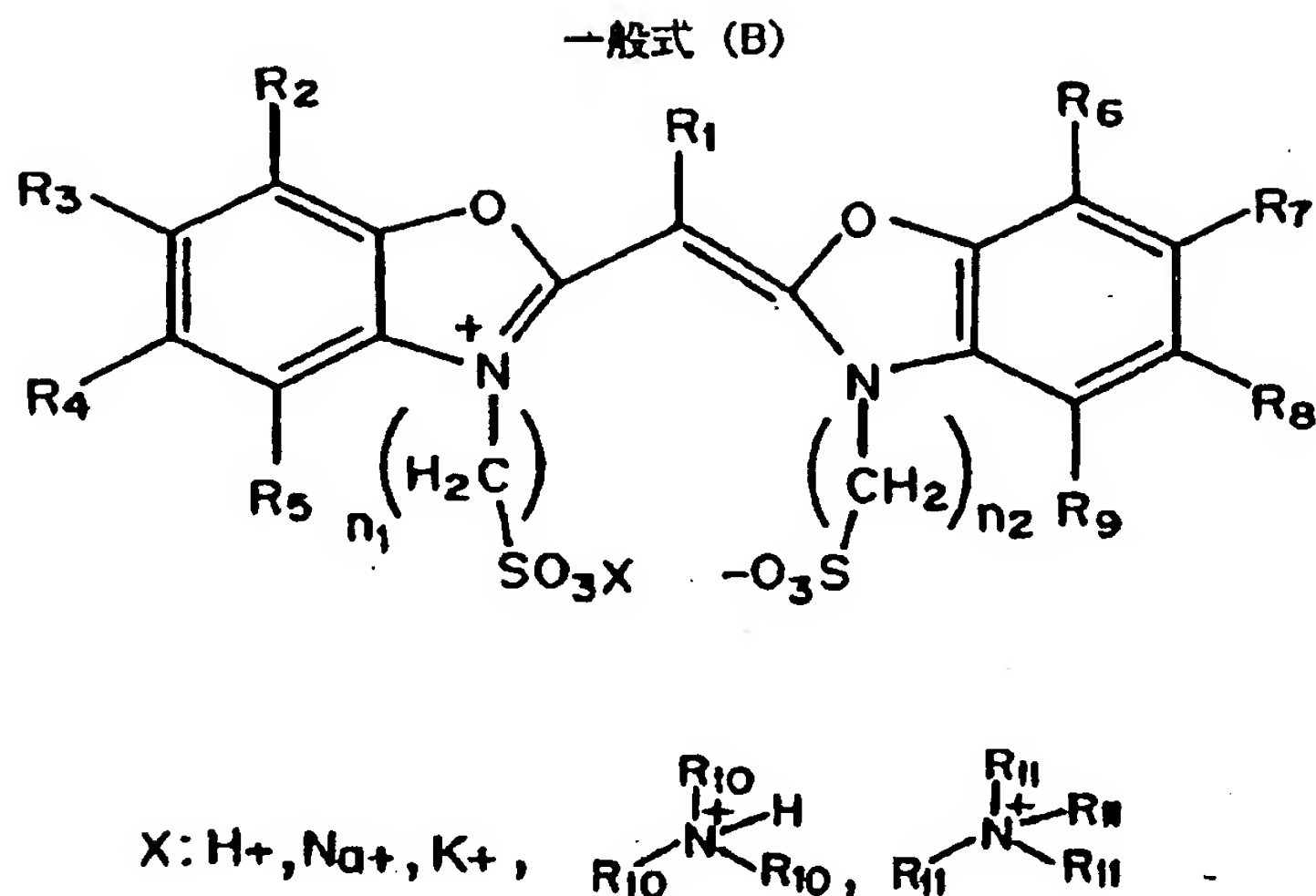
請求の範囲

1. 下記一般式 (A) (化 1) で示すモノメチン色素化合物。
化 1



- 5 (式中、Z 1、Z 2 は、それぞれ、五員あるいは六員の芳香族環および含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、同種でも異種でもよく、この Z 1 および Z 2 が置換基を有していてもよく、R は、水素原子、ハロゲン、脂肪族基、芳香族基、あるいは複素環基を表し、R 1 0、R 1 1 は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のいずれかを表し、n 1、n 2 はアルキル鎖の炭素数を表し、1 ~ 2 0 までの整数を表し、同一でも異なってもよい。)
- 10 2. 下記一般式 (B) (化 2) で示すモノメチン色素化合物。

化 2

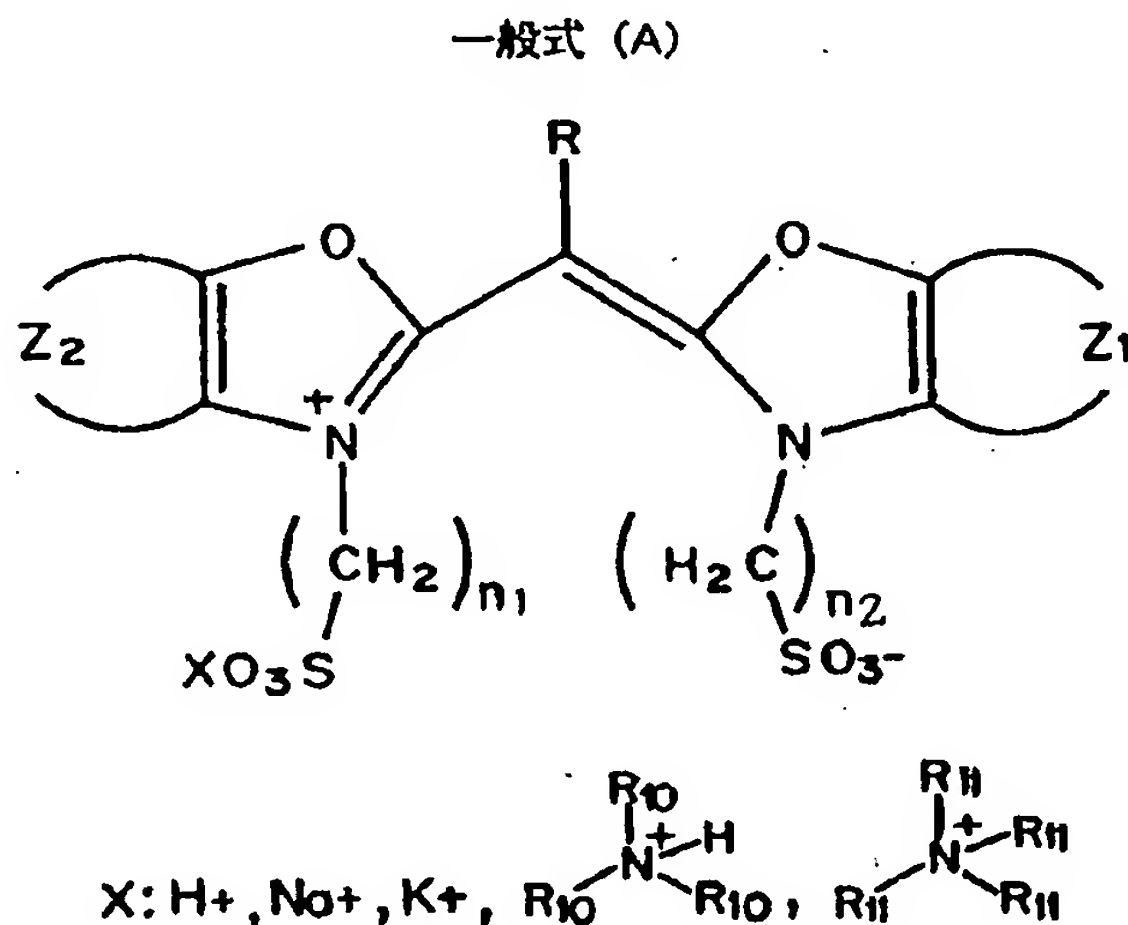


- (式中、R1～R9は、それぞれ、水素原子、ハロゲン、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、同種でも異種でもよく、R10、R11は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のいずれかを表し、n1、n2は、アルキル鎖の炭素数を表し、それぞれ、1～20までの整数を表し、同一でも異なってもよい。)
3. 前記一般式 (B) におけるR2～R9のうち、少なくともひとつがC1基からなることを特徴とする請求項2記載のモノメチン色素化合物。
 4. 波長350～500nmのレーザー光により情報を記録する光記録層を有する光情報記録媒体の該光記録層に用いられる請求項1ないし3のいずれかに記載のモノメチン色素化合物。
 5. J会合体を形成することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のモノメチン色素化合物。
 6. カウンターイオンのXがアンモニウム化合物であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のモノメチン色素化合物。
 7. レーザー光により情報を記録する光記録層を有する光情報記録媒体であって、該光記録層は、J会合体を形成する色素膜を有し、前記レーザー光を透過する層の透過した後側の表面に直接形成されてなることを特徴とする光情報記録媒体。
 8. 前記光記録層は、J会合体を形成するモノメチン色素化合物を含有する色素膜か

らなることを特徴とする請求項7記載の光情報記録媒体。

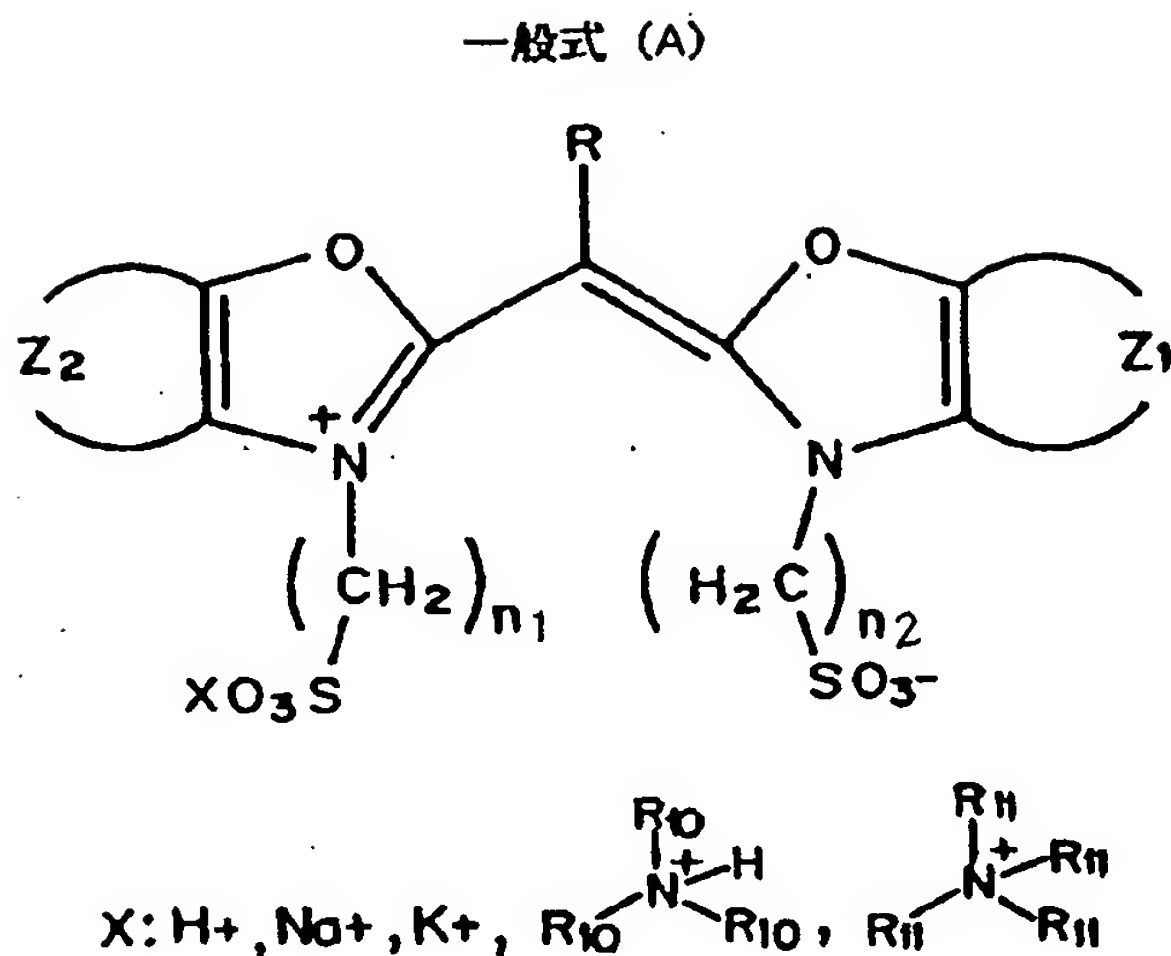
9. 前記光記録層は、下記一般式(A) (化3) で示すモノメチン色素化合物を含有することを特徴とする請求項8記載の光情報記録媒体。

化3



- 5 (式中、Z1、Z2は、それぞれ、五員あるいは六員の芳香族環および含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、同種でも異種でもよく、このZ1およびZ2が置換基を有していてもよく、Rは、水素原子、ハロゲン、脂肪族基、芳香族基、あるいは複素環基を表し、R10、R11は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のいずれかを表し、n1、n2はアルキル鎖の炭素数を表し、1～20までの整数を表し、同一でも異なってもよい。)
- 10 10. 前記レーザー光は、波長350～500nmの波長領域からなることを特徴とする請求項7ないし9のいずれかに記載の光情報記録媒体。
11. 前記光記録層は、モノメチン色素化合物を含有した混合物からなる色素膜であることを特徴とする請求項7ないし10のいずれかに記載の光情報記録媒体。
- 15 12. 前記モノメチン色素化合物は、そのカウンターイオンのXとして、アンモニウム化合物を有することを特徴とする請求項9ないし11のいずれかに記載の光情報記録媒体。
13. レーザー光により情報を記録する光記録層を設けた光情報記録媒体の製造方法であって、前記光記録層は、下記一般式(A) (化4) で示すモノメチン色素化合物をスピンコート法により塗布することによりこれを形成することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。
- 20

化 4



(式中、Z1、Z2、は五員あるいは六員の芳香族環および含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、同種でも異種でもよく、このZ1およびZ2が置換基を有していてもよく、Rは、水素原子、ハロゲン、脂肪族基、芳香族基、あるいは複素環基を表し、R10、R11は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のいずれかを表し、n1、n2はアルキル鎖の炭素数を表し、1～20までの整数を表し、同一でも異なってもよい。)

14. 前記モノメチン色素化合物がJ会合体を形成することを特徴とする請求項13記載の光情報記録媒体の製造方法。

15. 前記モノメチン色素化合物は、そのカウンターイオンのXとして、アンモニウム化合物を有することを特徴とする請求項13又は14に記載の光情報記録媒体の製造方法。

16. 前記モノメチン色素化合物を溶解する溶媒として、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール等のフッ素化アルコールを用いることを特徴とする請求項

13ないし15のいずれかに記載の光情報記録媒体の製造方法。

17. 前記モノメチン色素化合物を溶解する溶媒に水を混合することを特徴とする請求項13ないし16のいずれかに記載の光情報記録媒体の製造方法。

18. 前記水の前記溶媒に対する混合率を、5～50体積%とすることを特徴とする請求項17記載の光情報記録媒体の製造方法。

図 1

一般式 (A)

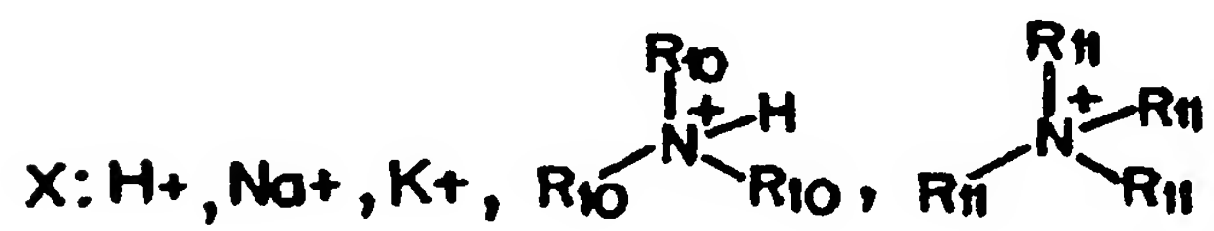
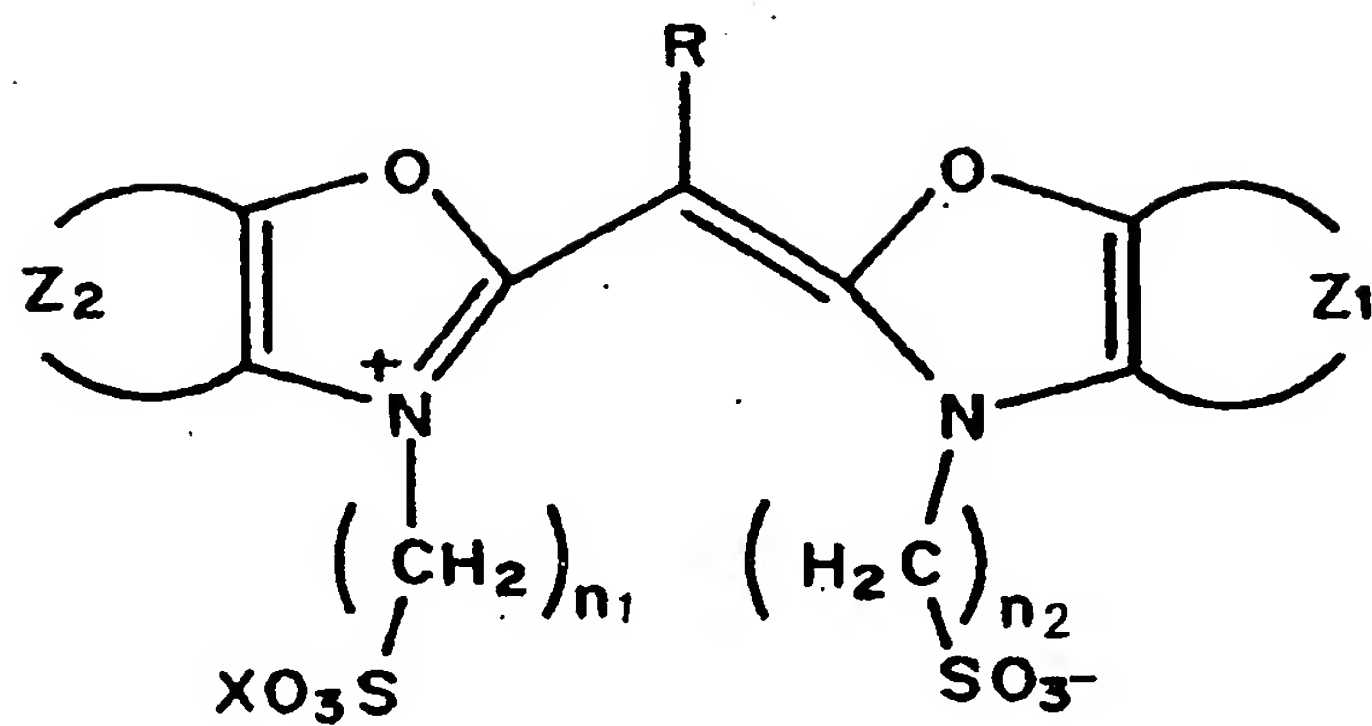
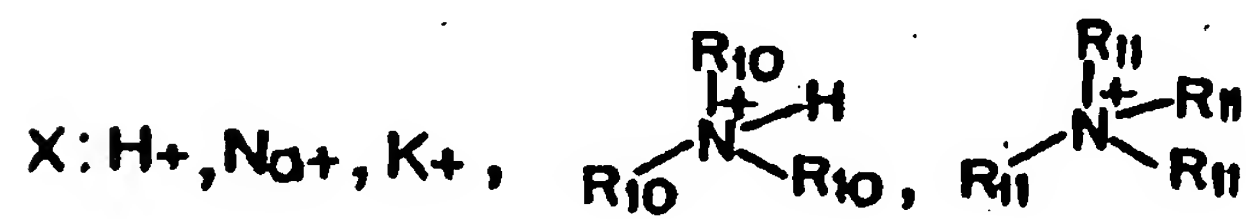
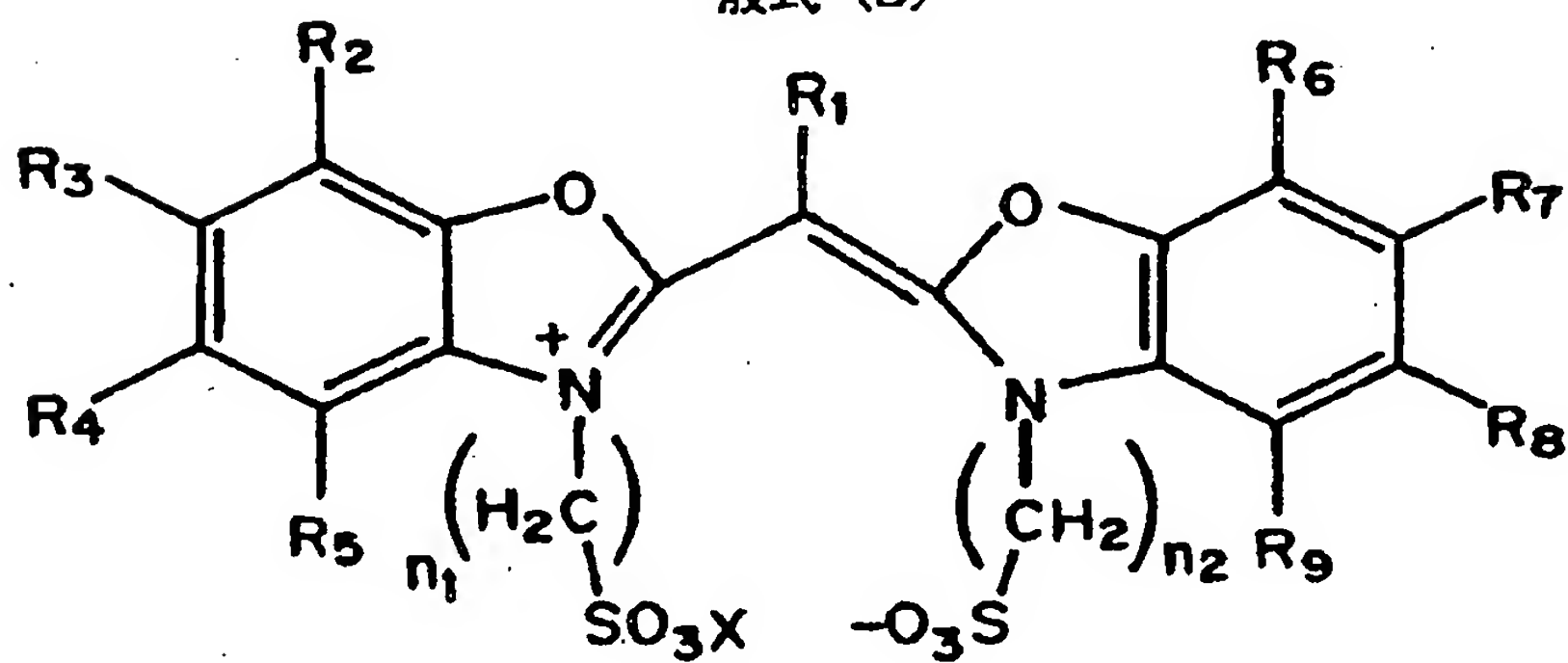


図 2

一般式 (B)



2 / 9

図 3

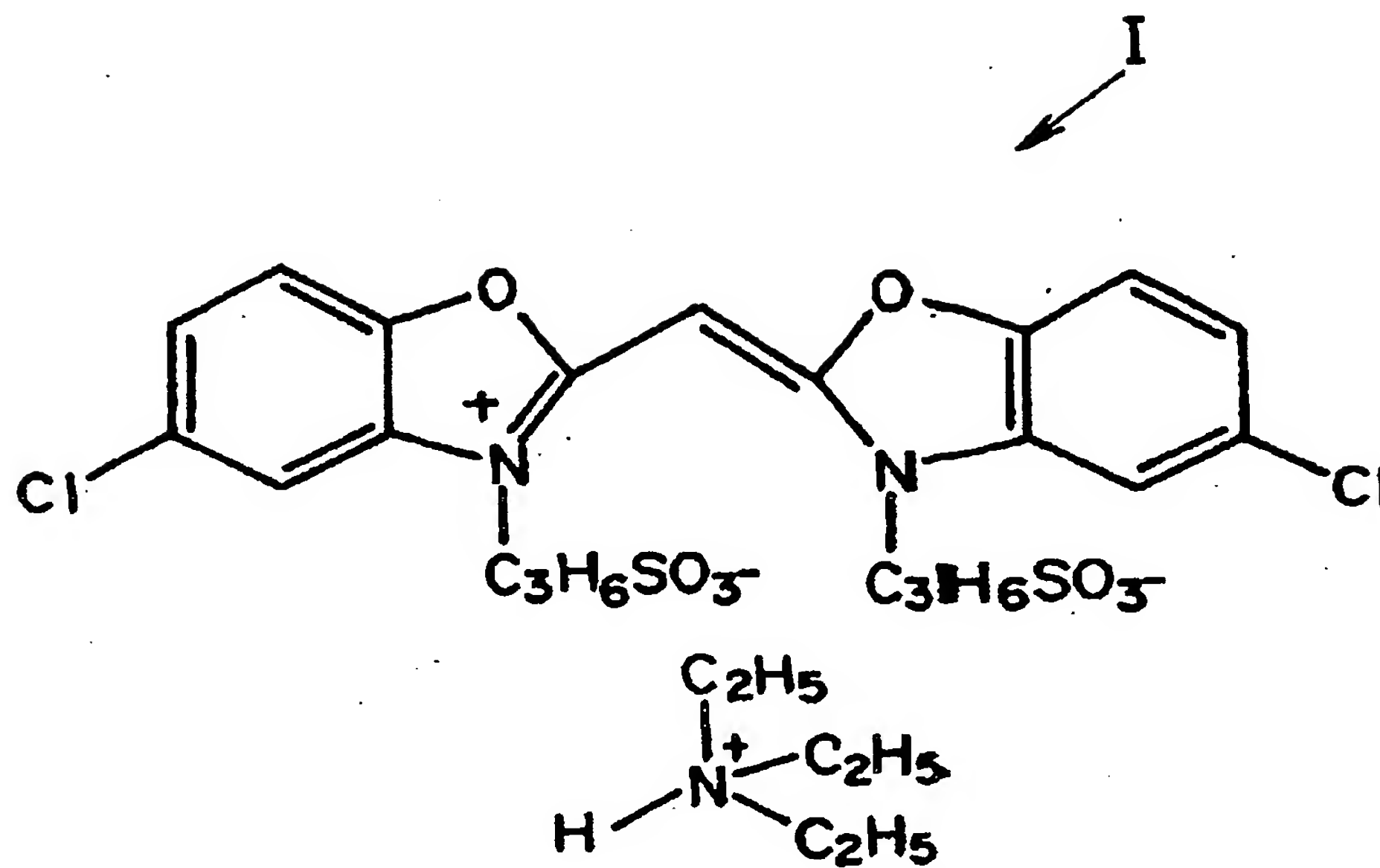


図 4

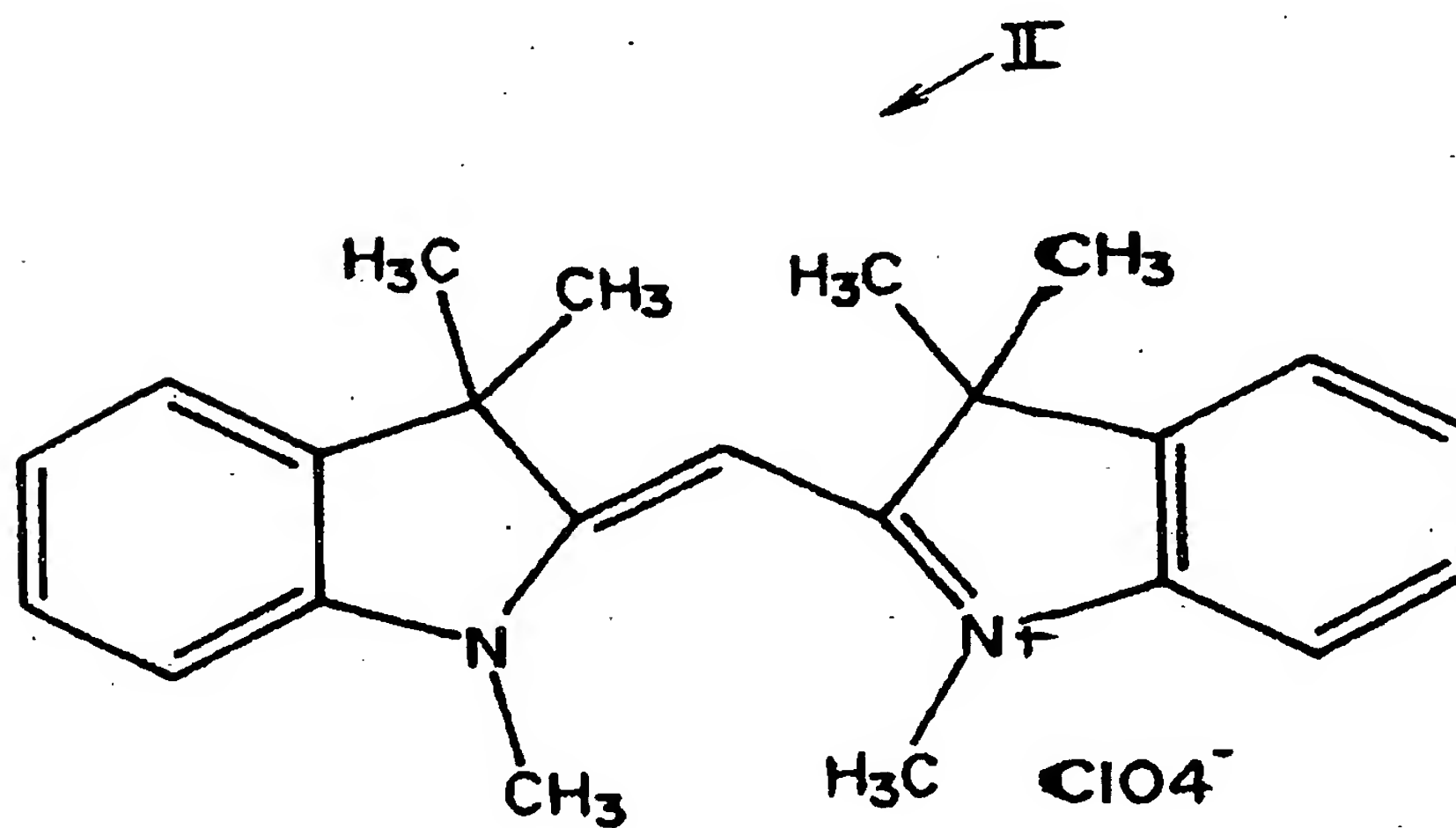


図 5

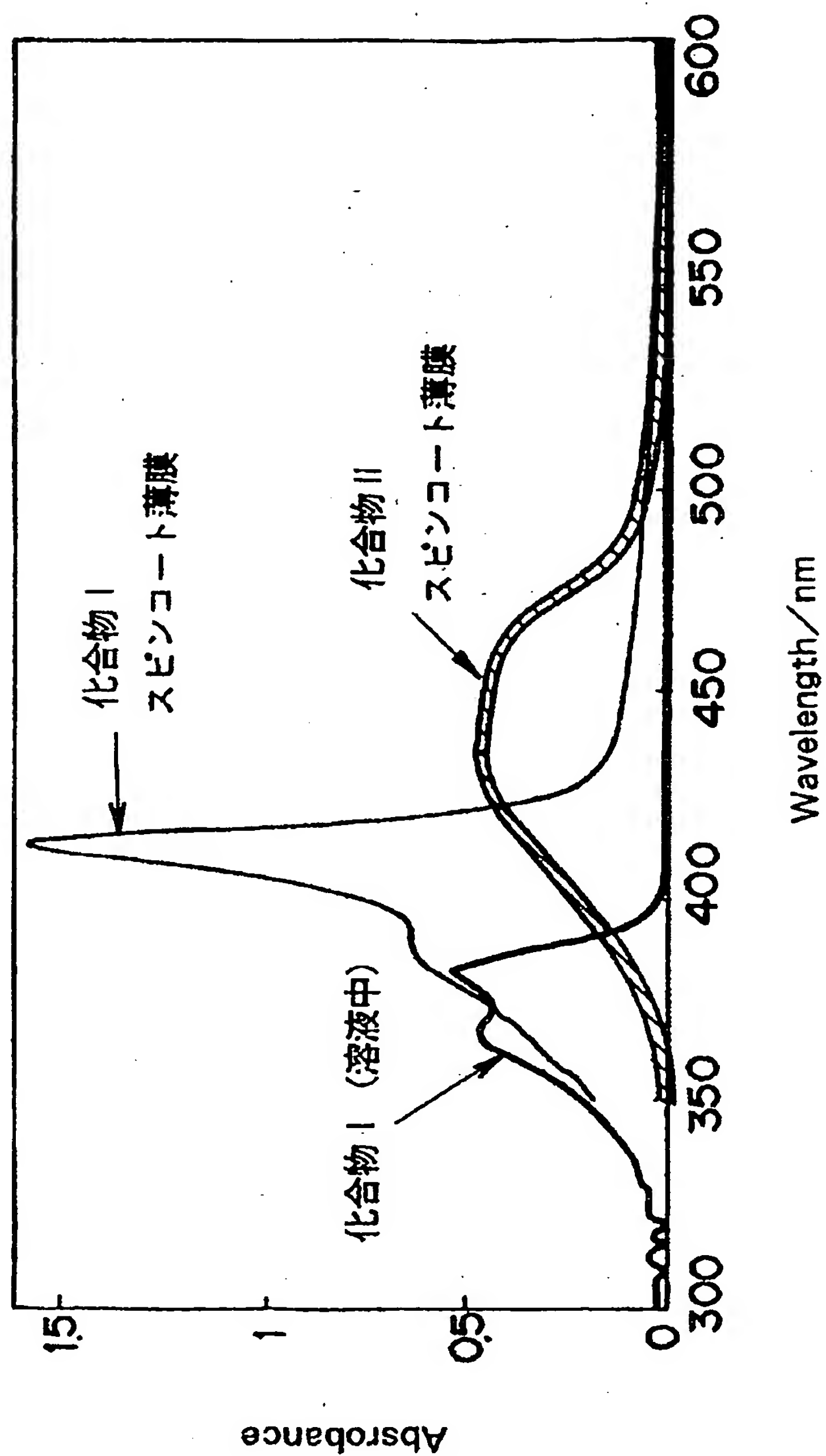


図 6

図表 1

	屈折率/n (at420nm)	消衰係数/k (at420nm)
化合物 (I) 薄膜	2.91	0.31
化合物 (II) 薄膜	1.40	0.4

図 7

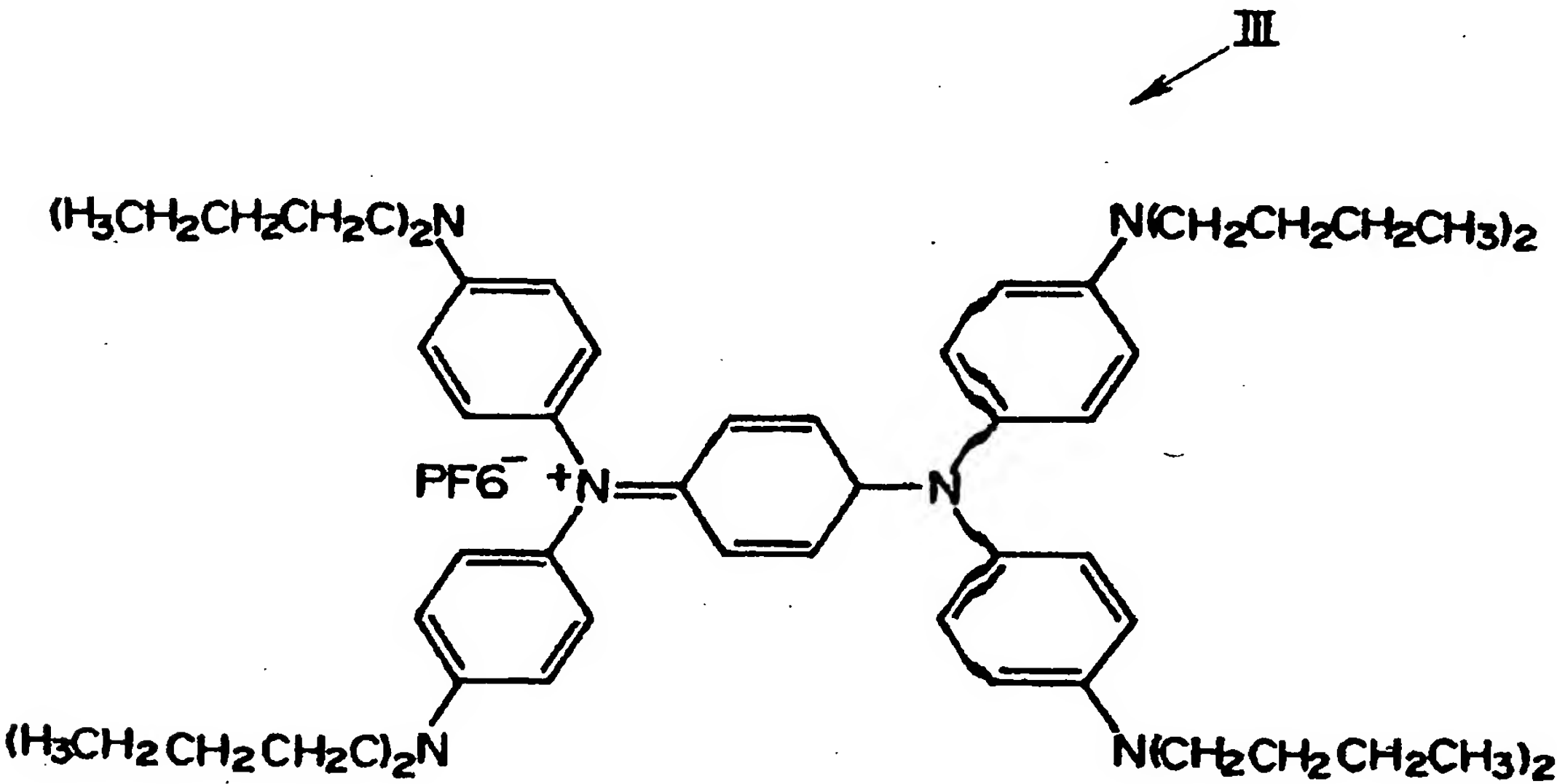


図 8

図表 2

	記録感度 (1x) /mW	8T C/N dB	2T C/N dB
I + III	8.0mW	56	36.5
II	12.5mW	54	28.2

図 9

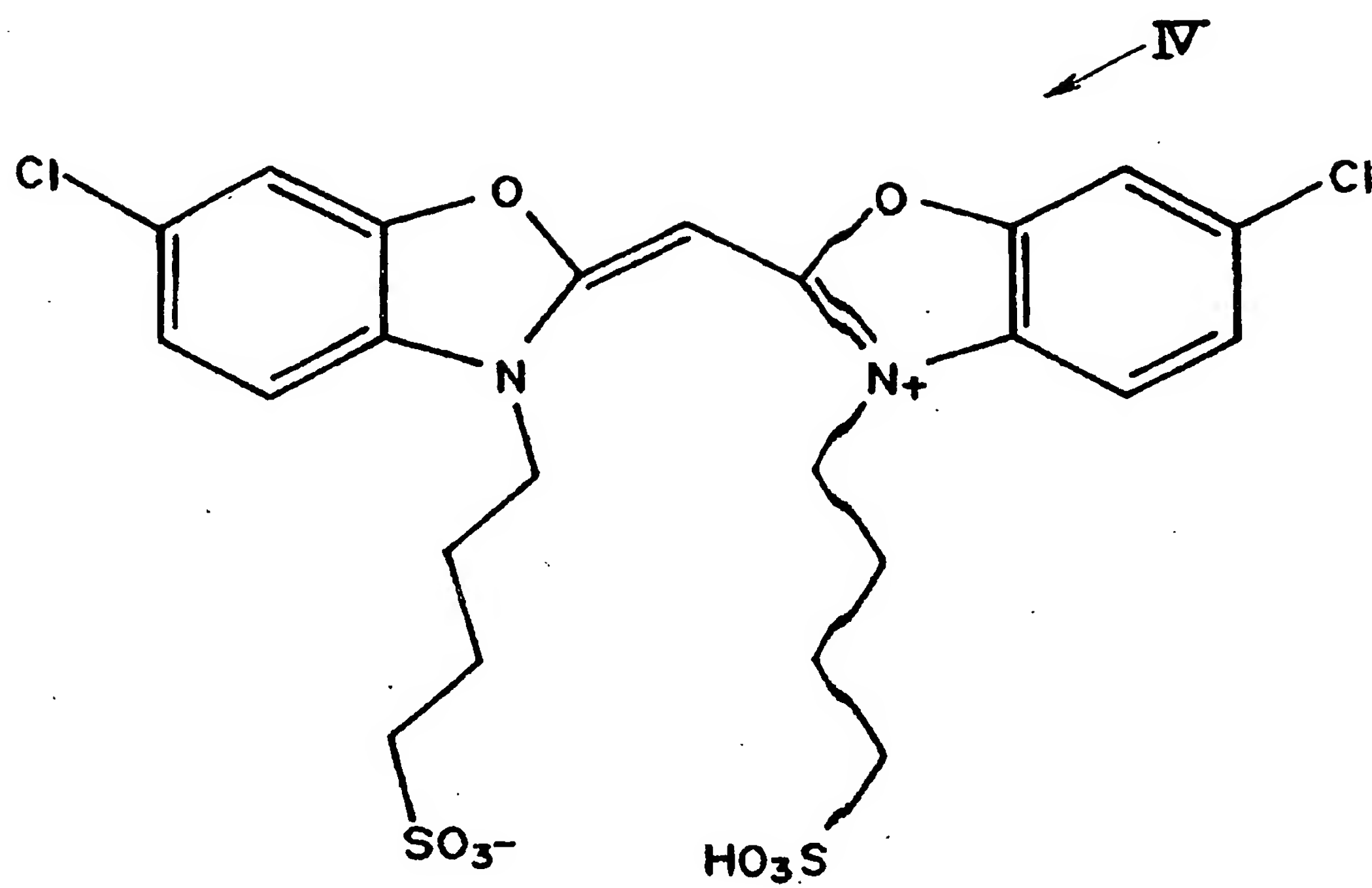


図 10

化合物IVのTFP-水中での吸収スペクトル

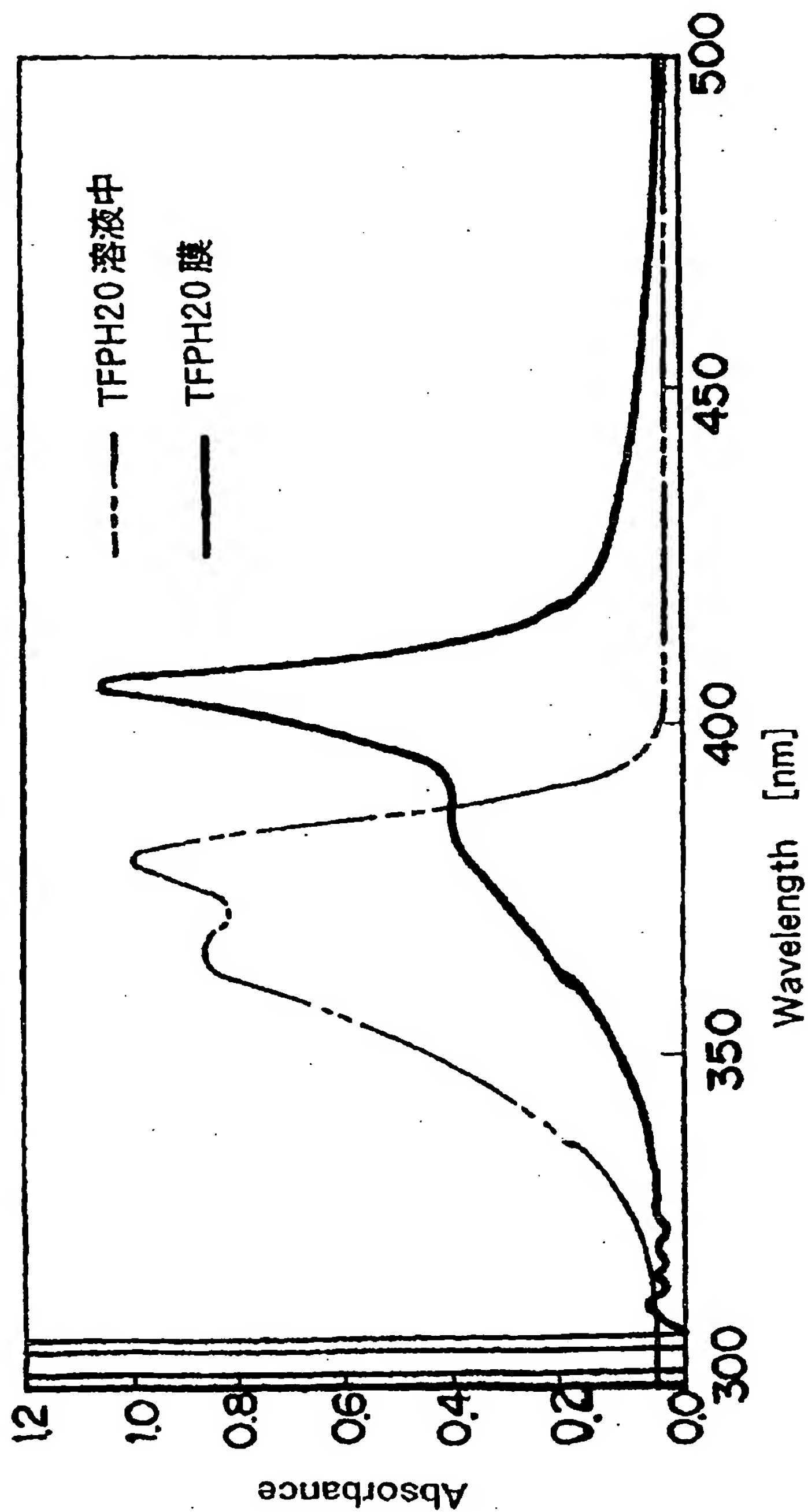


図 1 1

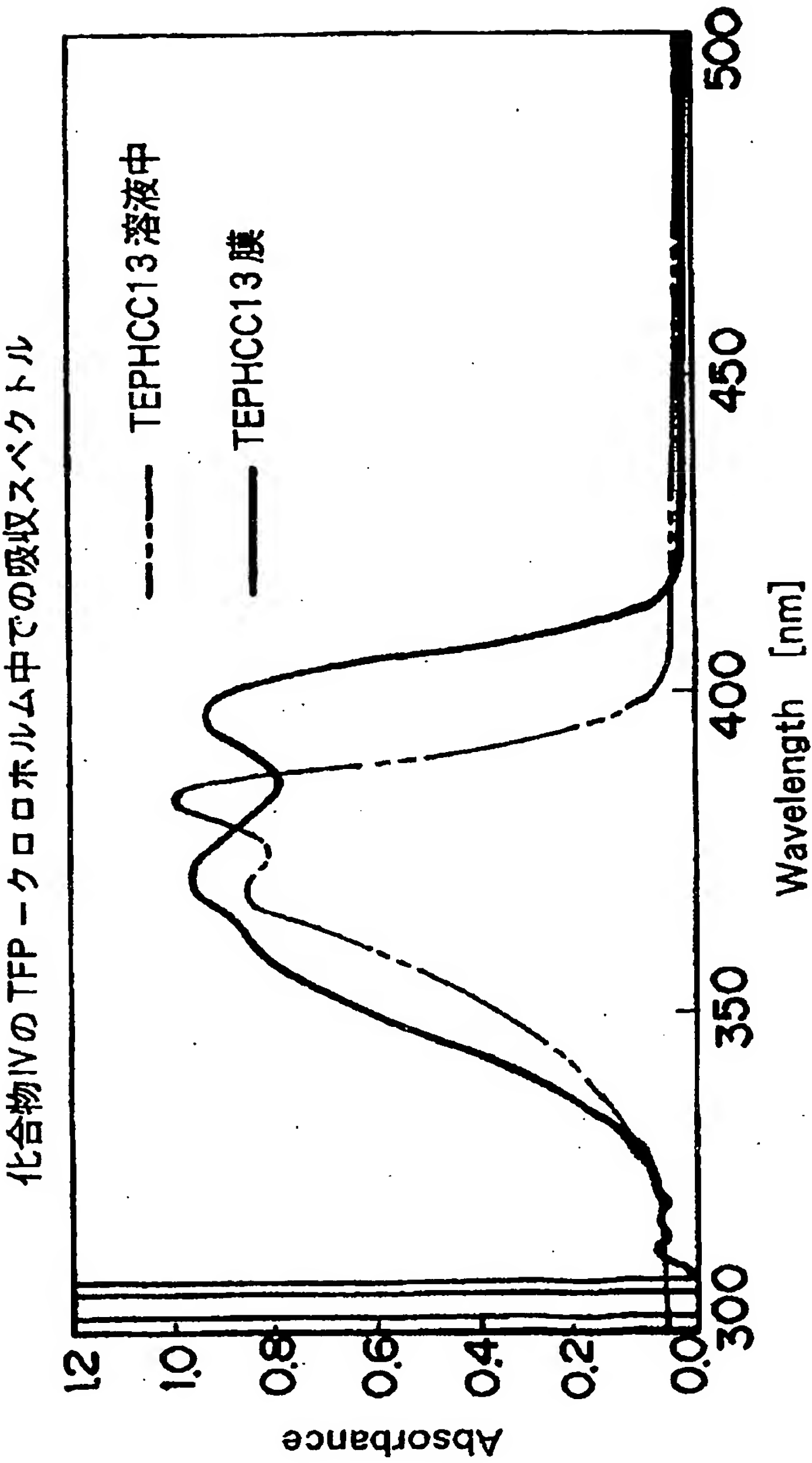


図 1 2

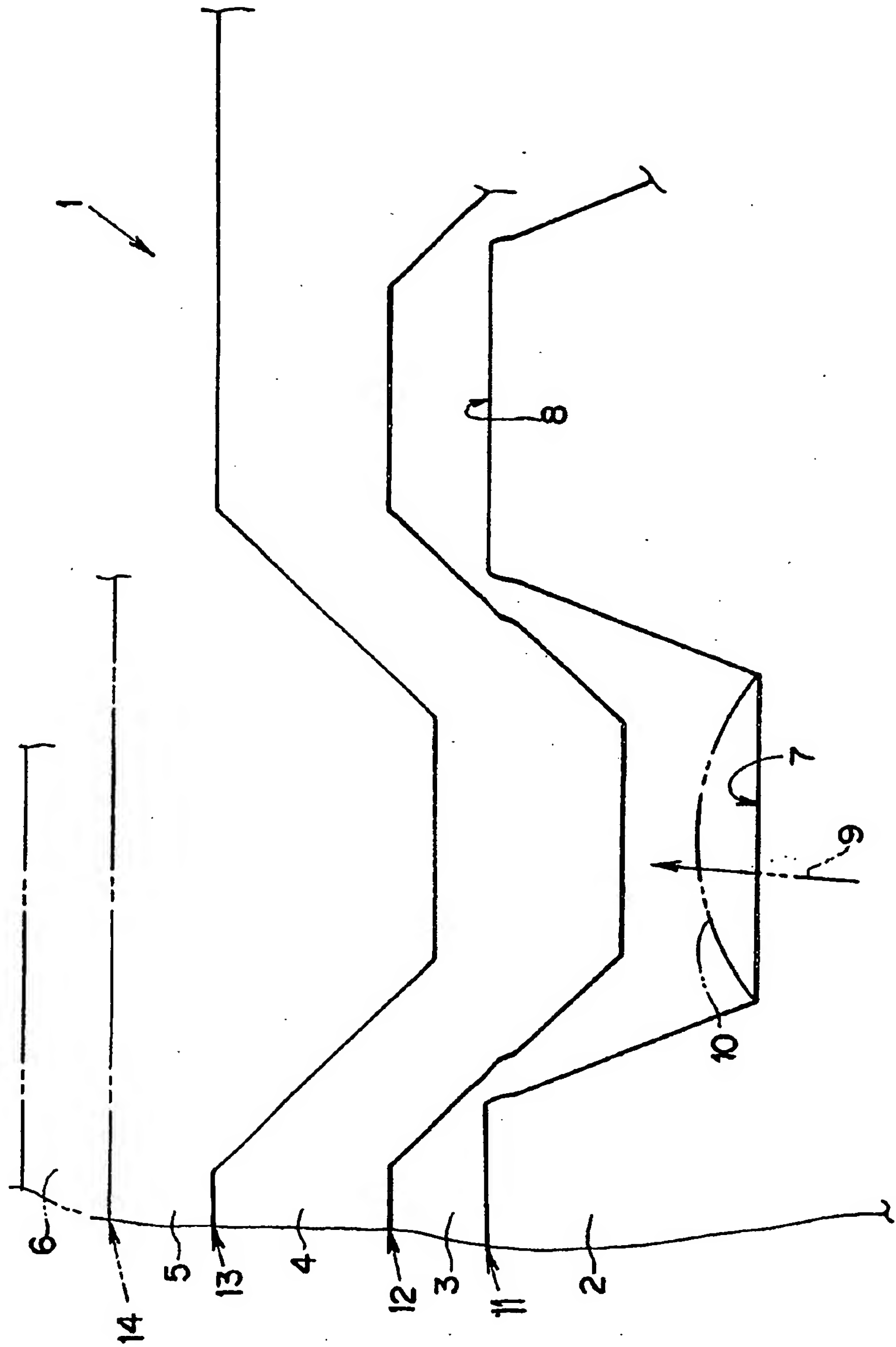


図 13

